

· 研究论文 ·

组分转变诱导 ABA 三嵌段共聚物有序聚集体多间隔结构形成的 Monte Carlo 模拟

赵瑞晓 周琬婷 宗艳琪 韩媛媛* 崔杰*

(辽宁石油化工大学新能源与新材料学院 抚顺 113001)

摘要 通过外部刺激使嵌段共聚物中某个组分性质发生转变来诱导嵌段共聚物体系从一个有序态转变至另一个有序态是调控聚合物有序聚集体形貌结构的一个新思路。基于此,以经典的 ABA 三嵌段共聚物有序聚集体(长棒以及囊泡)为初始态,采用 Monte Carlo 模拟方法考察当体系中部分 B 嵌段转变为 C 嵌段(即体系中 ABA 三嵌段共聚物转变为 ABA/ACA 三嵌段共聚物共混物)后,长棒状胶束以及囊泡疏水部分微相结构的变化。模拟结果表明,通过调控 B 嵌段与新生成的 C 嵌段间的不相容性以及体系演化的时间,原疏水部分为单一组分的有序聚集体能够演化形成多种在线形三组分嵌段共聚物体系中很少观察到且微相结构可控的多间隔型有序聚集体,如节状蠕虫、汉堡型以及 Janus 型棒状胶束;蠕状囊泡、垒球状囊泡、Janus 型以及哑铃型囊泡等。上述某些结构(诸如节状蠕虫、蠕状囊泡等)很难在相同参数条件下采用传统自组方法(即体系从无序的均匀溶液状态演化)获得。

关键词 嵌段共聚物; 组分转变; 多间隔结构; Monte Carlo 模拟

引用: 赵瑞晓,周琬婷,宗艳琪,韩媛媛,崔杰. 组分转变诱导 ABA 三嵌段共聚物有序聚集体多间隔结构形成的 Monte Carlo 模拟. 高分子学报, 2026, 57(4), 998–1010.

Citation: Zhao, R. X.; Zhou, W. T.; Zong, Y. Q.; Han, Y. Y.; Cui, J. Composition conversion-induced formation of multicompartments structures in the ordered aggregates of ABA triblock copolymers: a Monte Carlo study. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 998–1010.

在过去的几十年里,嵌段共聚物溶液自组装一直是高分子科学领域的研究热点之一^[1]。在溶液中,由于溶剂的选择性以及嵌段共聚物中不同组分间的不相容性,嵌段共聚物能够自组装形成在纳米尺度上有序的聚集体,这些有序聚集体在材料科学、纳米医学和生物仿生等诸多领域中均有着重要的应用价值^[2–5]。经典的嵌段共聚物有序聚集体,如球状、棒状、片层状胶束以及囊泡等,通常是由线形 AB 两组分嵌段共聚物自组装而成,其疏水核心仅由一种嵌段构成。随着合成技术的发展,多组分以及具有不同拓扑结构(如

星形、环形以及树枝状等)的嵌段共聚物陆续被合成出来^[6–8]。多组分以及拓扑结构的多样化赋予了嵌段共聚物有序聚集体更为复杂的整体形貌以及更为精细的微相分离结构^[9–12]。

在多组分嵌段共聚物溶液自组装所形成的有序聚集体中,疏水核心由 2 种不相容嵌段构成的多间隔型胶束尤为引人注目^[13]。与传统经典聚合物胶束单一组分的疏水核心不同,多间隔型胶束的疏水核心由两种不同的疏水嵌段构成,不同疏水嵌段间的不相容性使二者在疏水核心中能够进一步微相分离形成更为复杂的微相结构。这种两

2025-11-17 收稿, 2025-12-30 录用, 2026-02-02 网络出版。

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52433001)、辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(项目号 JYTMS20231437)和辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金(项目号 2019XJL-014, 2019XJL-015)。

* 通信联系人, E-mail: hanyuanyuan@lnpu.edu.cn; cuijie@lnpu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25261; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7546

相分离的微相结构使得多间隔胶束具有选择性封装和一次性递送多种小分子载荷的功能, 这使其在药物递送、选择性催化等领域有着独特的应用价值^[14]. 疏水部分具有多间隔型结构的有序聚集体通常由 ABC 三组分嵌段共聚物制备而成, 包括线形 ABC 三嵌段共聚物^[15-17]、线型 ABCA 四嵌段共聚物^[18-20]以及星型 ABC 三嵌段共聚物^[21-23]等. 分子链结构是影响多间隔胶束形貌结构的重要因素. 在 A 嵌段的选择性溶剂中, 线形 ABC 三嵌段共聚物由于链结构的限制通常倾向于形成“核-壳-冠”状胶束^[15]. 在“核-壳-冠”状胶束中, 链末端的疏水嵌段 C 构成胶束最内部的疏水核, 中间的疏水嵌段 B 覆盖在核表面形成疏水壳, 亲水嵌段 A 则形成亲水冠覆盖在胶束的最外侧. 通过调控两个疏水嵌段的组分比例, 胶束中疏水的核-壳部分能够呈现出如凸起表面(Bump-surface)、补丁状(Patchy)以及汉堡状等多种多间隔结构^[16,17]. 若在线形 ABC 三嵌段共聚物的疏水端引入亲水嵌段 A, 使聚合物链结构转变为 ABCA 四嵌段共聚物时, ABCA 四嵌段共聚物则易于形成片层、碗状半囊泡以及囊泡等^[18-20]. 由于 B、C 嵌段间的排斥作用, ABCA 四嵌段共聚物囊泡或片层的疏水膜同样能够呈现出多种有趣的多间隔结构. 不同于线形三组分嵌段共聚物, 星型 ABC 三嵌段共聚物独特的拓扑结构能够抑制“核-壳-冠”同心结构的形成^[13]. B、C 嵌段间的强排斥作用使二者相分离形成相对离散相区并呈多节状交替排列在胶束的疏水核中. 通过调控三个组分的体积比, 星型 ABC 三嵌段共聚物能够形成节状蠕虫(segmented worm)、节状囊泡(segmented vesicle)等多种结构新颖的有序聚集体^[23].

尽管人们已经对多间隔胶束的制备及其形貌结构的调控进行了大量的理论与实验研究, 但第三个组分 C 的引入以及分子结构的复杂化使得 ABC 三组分嵌段共聚物的自组装行为变得愈发复杂, 采用传统溶液自组合法来制备结构精密可控的多间隔胶束仍具挑战. 传统的溶液自组装是从均匀态出发, 在嵌段共聚物的均匀溶液中加入选择性溶剂, 诱导嵌段共聚物自组装形成有序聚集体. 而近期, 刺激响应型聚合物的出现为嵌段共聚物形貌结构的调控提供了一个新思路. 所谓刺激响应型聚合物是指聚合物能够对外界环境变

化(如 pH、温度、光照等)产生特异性响应从而发生性质改变的聚合物^[24]. 当由刺激响应型聚合物制备而成的有序聚集体受到外界刺激时, 聚集体中嵌段性质的改变会打破原有的平衡状态, 诱发体系从一个平衡态向新的平衡态发生转变, 从而有可能得到采用传统自组合法所难以获得的新的有序结构^[25-32]. Sun 等^[27-29]曾针对这种刺激响应型聚合物熔体的相转变行为开展了一系列理论模拟研究. 他们以 AB'B 嵌段共聚物形成的体心立方球状相为初始态, 在外界刺激下将嵌段共聚物中的 B'嵌段快速转变为 A 嵌段后获得了一系列在实验中从未被观察到的亚稳态结构^[27]. 近期我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究组分转变诱导嵌段共聚物囊泡的解离行为时发现, 当外界刺激诱导 ABA 三嵌段共聚物中部分 B 嵌段转变为 C 嵌段时(即体系中的嵌段共聚物转变为 ABCA 四嵌段共聚物), 囊泡能够发生解离. 值得注意的是, 在囊泡解离过程中我们观察到了多种多间隔胶束的形成, 包括 B、C 呈高度不对称结构的两面神型(Janus)条带、Janus 片层等^[32].

通过外界刺激诱导嵌段共聚物组装体从一个有序结构转变为新的有序结构无疑为人们设计和制备具有复杂形貌结构的聚合物胶束提供了一个新思路. 基于此, 我们以经典的 ABA 三嵌段共聚物长棒状胶束和囊泡为初始态, 采用 Monte Carlo 模拟方法考察了当体系中部分 ABA 三嵌段共聚物在外界刺激下转变为 ACA 三嵌段共聚物后, 聚集体形貌结构的演化. 之所以选取上述体系, 主要是由于经典的两组分嵌段共聚物溶液自组行为已被研究的非常透彻, 其聚集体形貌结构相对可控. 本研究以整体形貌结构稳定可控的有序聚集体为初始态, 通过外界刺激在体系中引入新的疏水嵌段 C, 从而实现设计和制备微相分离结构可控的多间隔型有序聚集体的目的.

1 模型与方法

1.1 Monte Carlo 模拟模型

Monte Carlo 模拟是在边长为 50 个格点的立方格子中开展, 即模拟格子体积为 $V=50^3$. 嵌段共聚物在模拟格子中的浓度为 7%, 未被嵌段共聚物占据的格点为溶剂分子(S). 嵌段共聚物分子链构象的演化是通过共聚物中单个链单元与溶剂分子之间的交换运动来实现. 交换运动采用部分

蛇形算法并遵循键长涨落模型^[33], 即体系中高分子链的键长允许选取1和 $\sqrt{2}$. 部分蛇形算法是任意选择一个链单元与其邻近的任意一个溶剂分子进行位置交换. 在交换过程中, 假设此次交换运动未使该链单元两侧的共价键断裂, 则此次交换运动成立; 如果此次交换运动致使该链单元两侧的共价键均发生断裂, 则此次交换被禁止; 如果此次交换使该链单元的一侧共价键发生断裂, 则溶剂分子继续与下一个链单元交换直至被选中的链单元两侧键长均满足键长涨落. 除了满足键长涨落模型, Metropolis抽样原理^[34]是判断此次交换行为能否最终成功的另一判据. Metropolis抽样原理为: 链单元的移动前后会产生一个能量差 ΔE , 当 $\Delta E < 0$ 时, 此次运动被接受; 当 $\Delta E \geq 0$ 时, 此次交换运动能够发生的概率为 P , 概率 P 和 ΔE 分别为:

$$P = \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (1)$$

$$\Delta E = \sum_{ij} \Delta N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

其中, ΔN_{ij} 为交换运动前后最近邻组分之间相互作用对数的改变量, ε_{ij} 是体系中 i 组分与 j 组分之间的相互作用能, i 组分与 j 组分分别为A、B、C和S; k_B 为玻尔兹曼常数, 模拟中设置为1; T 为体系的温度. 模拟过程中的时间(t)是通过Monte Carlo步数(MCS)来计量, 1 MCS为体系中平均每个单体进行一次尝试移动所需要的步数.

1.2 ABA三嵌段共聚物有序聚集体的构建

本研究以线形 $A_2B_8A_2$ (下角标为重复单元数)三嵌段共聚物在A嵌段的选择性溶剂中自组装形成的有序聚集体为研究对象. 模拟过程中有关不同组分之间的相互作用能和温度等相关参数的设置如下: A、B嵌段间的排斥作用能(即不相容性)设置为 $\varepsilon_{AB}=1.0$; 亲水嵌段A与溶剂S之间的吸引相互作用能(即亲水性)设置为 $\varepsilon_{AS}=-1.0$; 疏水嵌段B与溶剂S之间的排斥作用能(即疏水性)设置为 $\varepsilon_{BS} > 0$.

为了得到稳定且有序的自组装形貌结构, 模拟中采用了缓慢退火方式, 即体系的温度倒数 $1/T$ 从0 (代表无热状态)升高到0.1 (代表低温状态). 整个退火过程被分为400个时间步(ts), 即退火速率设定为0.00025/ts. 在每一个时间步中, 体系将会运行7000 MCS, 即1 ts = 7000 MCS. 在经历400 ts后体系温度即可达到给定值, 保持体系

温度 $1/T=0.1$ 不变, 再让体系运行200 ts以保证所得到的结构不会随时间推移而发生变化.

以往的实验与理论模拟研究表明, ABA三嵌段共聚物在A嵌段的选择性溶剂中自组装形成的聚集形貌结构与B嵌段的疏水性密切相关, 随着B嵌段疏水性的增强体系能够发生从球状到棒状直至囊泡的形貌转变^[35]. 与上述研究体系相似, 我们通过调节B嵌段的疏水性(即疏水嵌段B与溶剂S之间的相互作用能 ε_{BS}), 也得到了包括球状、棒状以及囊泡等多种形貌各异的有序聚集体. 其中, $\varepsilon_{BS}=2.3$ 时形成的长棒状胶束(图1(a))以及 $\varepsilon_{BS}=4.5$ 时形成的囊泡(图1(b))这2种典型的有序聚集体被选取为初始态, 分别考察这两种有序聚集体在外界刺激诱导组分转变后形貌结构的变化.

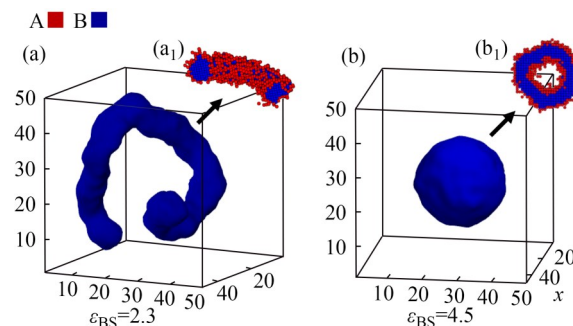


Fig. 1 Overall morphologies of the hydrophobic parts (a, b) and the cross-sections (a_1 , b_1) of the aggregates self-assembled by $A_2B_8A_2$ triblock copolymers in A-selective solvents from homogenous states with different interaction energies between B blocks and solvents (ε_{BS}). The hydrophobic blocks B and hydrophilic blocks A are marked in blue and red, respectively.

1.3 组分转变后体系中各组分间相互作用能参数的设置

以1.2节中模拟得到的长棒状胶束和囊泡为初始态, 当体系发生组分转变后, 长棒或囊泡中部分 $A_2B_8A_2$ 三嵌段共聚物转变为 $A_2C_8A_2$ 三嵌段共聚物, 即体系转变为 $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ 共混物, 2种三嵌段共聚物在体系中的摩尔比为1:1. 新生成的C嵌段与B嵌段的疏水性相同, 即 $\varepsilon_{BS}=\varepsilon_{CS}$. 组分转变后, 体系温度保持不变, 即 $1/T=0.1$. 体系中A、B、C嵌段以及溶剂分子S之间的相互作用能如表1所示. 在多间隔胶束的设计与制备过程中, 不同疏水嵌段间的排斥作用对胶束疏水核微相分离结构有着至关重要的影响^[23]. 而近

Table 1 Interaction energy parameters ϵ_{ij} between different components.

ϵ_{ij}	A	B	C	S
A	0	1.0	1.0	-1.0
B	-	0	0.1~1.5 (cylinder)/ 0.3~5.0 (vesicle)	2.3 (cylinder)/ 4.5 (vesicle)
C	-	-	0	2.3 (cylinder)/ 4.5 (vesicle)
S	-	-	-	0

期的实验研究表明, 通过在体系中引入特定的刺激响应型基团, 嵌段共聚物中的某一嵌段能够在酸诱导下发生组分转变, 从而改变2种嵌段间的不相容性, 进而实现调节嵌段间不相容性的目的^[36]. 基于此, 疏水嵌段 B 与 C 间的不相容性 (ϵ_{BC}) 被选为本文所考察的主要参数. 在长棒与囊泡两个体系中, ϵ_{BC} 值的变化范围分别为 0.1~1.5 和 0.3~5.0, 分别对应于两个体系中 B、C 嵌段间开始能够微相分离和发生宏观相分离的参数条件.

2 结果与讨论

分别以图 1 所示的 $A_2B_8A_2$ 三嵌段共聚物棒状胶束和囊泡为初始态, 将嵌段共聚物中部分 B 嵌段转变为 C 嵌段, 即体系中部分 $A_2B_8A_2$ 三嵌段共聚物转变为 $A_2C_8A_2$ 三嵌段共聚物, 组分转变后体系中 $A_2B_8A_2$ 与 $A_2C_8A_2$ 的摩尔比为 1:1. 新生

成的 C 嵌段与 B 嵌段间存在不相容性, 重点考查 B、C 嵌段之间的不相容性 (ϵ_{BC}) 对棒状胶束和囊泡微相结构以及形貌转变动力学过程的影响.

2.1 组分转变诱导棒状胶束形貌结构的转变

图 2 给出了以棒状胶束(图 2(a))为初始态, 在经历了组分转变后, 经过足够长时间的运行(模拟时间 $t > 3000$ ts), 体系中胶束形貌结构的变化. 从图 2(b)中可以看出, 当 B、C 嵌段间的不相容性较弱时 ($\epsilon_{BC}=0.1$), 棒状胶束的整体形貌结构几乎没有变化, 而 B、C 嵌段由于二者之间的排斥作用在棒状胶束中发生了微相分离, 但由于二者之间的排斥作用较弱, 微相分离结构并不规整. 当增加 B、C 嵌段间的不相容性至 $\epsilon_{BC}=0.3$ 时, 二者能够微相分离形成规整的呈交替排列的节状结构(图 2(c)). 值得注意的是, 在 B、C 嵌段相分离结构呈规整的节状结构的同时胶束整体的长棒状形貌结构仍然保持完好, 这一形貌结构与星型 ABC 三嵌段共聚物体系^[21~23]中较常见的节状蠕虫结构十分相似. 在图 2 所示的模拟结果中, 这种具有规整微相结构的节状蠕虫胶束在 $\epsilon_{BC}=0.3\sim 0.7$ 这一较大参数范围内均能够形成(图 2(c)~2(e)). 对于图 2(c)~2(e)所示的节状蠕虫胶束, 我们进一步考察了 ϵ_{BC} 对胶束长度的影响. 表 2 给出了图 2(c)~2(e)所示胶束中疏水嵌段(B 和 C 嵌段)与溶剂(S)之间的相互作用对数(N_{HS}). 对于蠕虫状胶束, N_{HS} 的值能间接反映出胶束的比表面积,

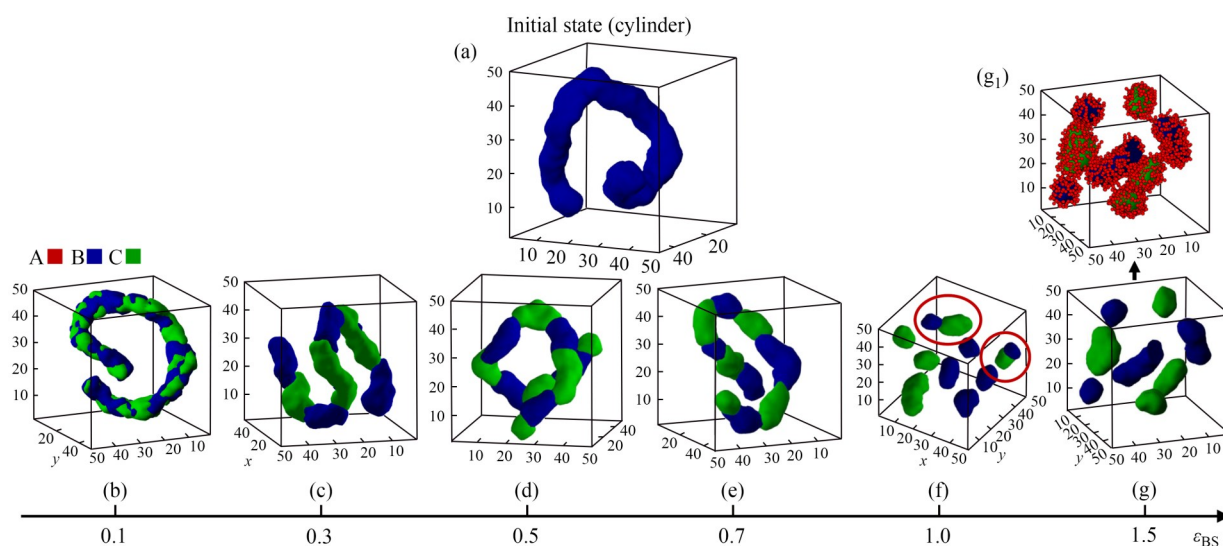


Fig. 2 Morphologies of the micelles evolved from the cylinder formed by $A_2B_8A_2$ triblock copolymers after the composition conversion (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1): (a) Initial $A_2B_8A_2$ triblock copolymer cylinder; (b-g) Micelles evolved from (a) with different incompatibilities between blocks B and C (ϵ_{BC}). For clarity, only the hydrophobic parts of the micelles are shown in (a-g). (g₁) is the whole micelle morphology of (g).

即在体积一定的情况下,比表面积越大胶束越长.表2给出的模拟结果表明,随着 ϵ_{BC} 的增加,胶束整体长度有所增加,但增加幅度较小.当 ϵ_{BC} 进一步增加至1.0时,体系中的长棒胶束不复存在(图2(f)).由于B、C嵌段间的强排斥作用,长棒状胶束发生断裂,大部分B、C嵌段分别形成独立的短棒,而少数B、C嵌段形成B、C相区相连的Janus结构(图2(f)中红圈标记的胶束).当 ϵ_{BC} 增至1.5时,体系中的B、C嵌段发生了宏观相分离,二者分别形成了独立的短棒状胶束(图2(g)和2(g_l)).

Table 2 The contact number between hydrophobic blocks and solvents (N_{HS}) at different ϵ_{BC} .

ϵ_{BC}	0.3	0.5	0.7
N_{HS}	19049	19739	20282

为了进一步探究组分转变后B、C嵌段间的不相容性对体系形貌结构转变的影响机制,我们分别考查了在B、C嵌段间不相容性较弱($\epsilon_{BC}=0.5$)和较强($\epsilon_{BC}=1.0$)2种情况下,体系中胶束形貌结构随模拟时间转变的动力学过程.图3(a)给出了当 $\epsilon_{BC}=0.5$ 时,组分转变后不同时刻的胶束形貌结构.从图中可以看出,在体系演化的初

期,B、C嵌段间的相分离程度较差,二者并未形成规整的相区(图3(a₁)).当模拟时间增至 $t=50$ ts时,B、C嵌段在长棒内部发生了显著的相分离(图3(a₂)).显然,图3(a₂)所示的相分离是通过B嵌段与C嵌段在长棒状胶束内通过沿轴向的迁移实现的.在模拟初期通过这种迁移形成的节状相区尺寸较小且B(或C)嵌段形成的相区尺寸不均一(图3(a₂)).随着模拟时间的增加,通过进一步的嵌段迁移,B(或C)嵌段形成的相区逐渐融合,尺寸逐渐变得均匀(图3(a₃)).当模拟时间增至 $t=800$ ts时,B、C相区的尺寸明显增加,体系中形成了相对较为规整的节状蠕虫结构(图3(a₄)).由于B、C节状相区尺寸的增加,B(或C)嵌段很难再进一步克服能量壁垒沿轴向跨越一个C(或B)相区迁移至临近的B(或C)相区,因此B、C相区的尺寸也趋于稳定.继续增加模拟时间至 $t=3000$ ts,节状蠕虫结构几乎保持不变(图3(a₅)),这证明了当模拟时间 $t>800$ ts之后体系的形貌结构是稳定的.图3(b)给出了当 $\epsilon_{BC}=1.0$ 时,组分转变后不同时刻的胶束形貌结构.对比图3(a)和3(b)可以发现,当B、C嵌段间不相容性较强(即 $\epsilon_{BC}=1.0$)时,B、C嵌段间相分离的速度明显较快.从图3(b)中可以看出,当 $t=50$ ts时,B、

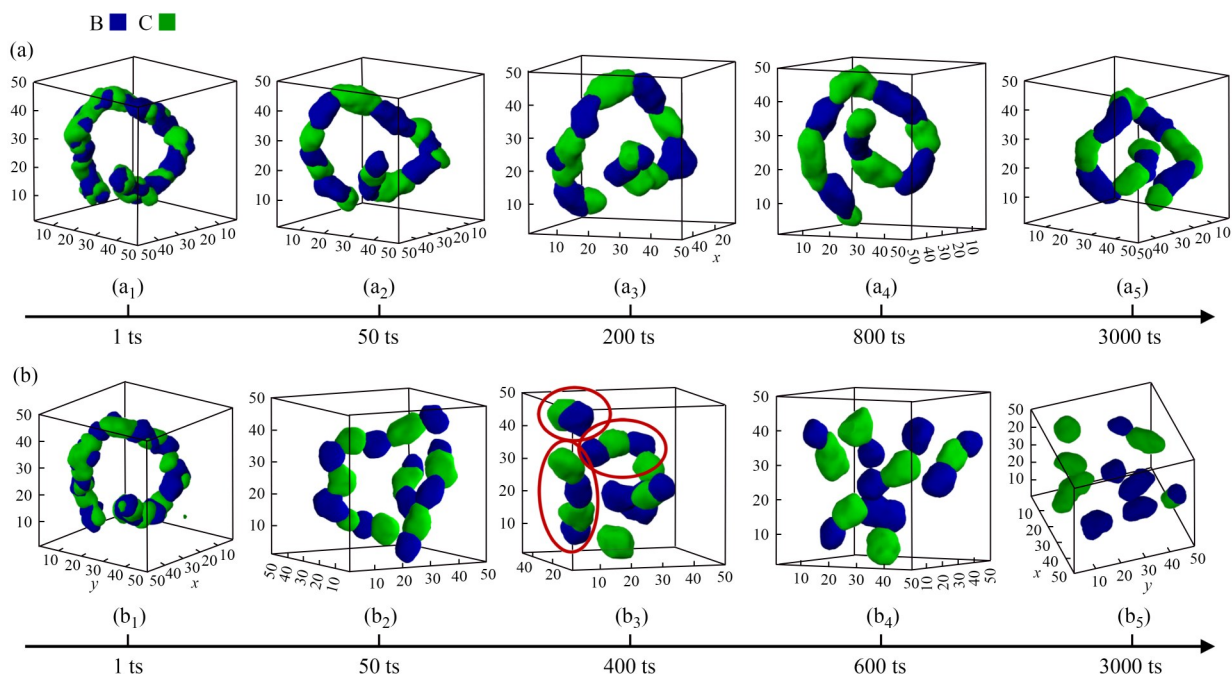


Fig. 3 Snapshots at different simulation time showing the pathways of the morphological transition from $A_2B_8A_2$ cylinder after the composition conversion with different ϵ_{BC} (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1): (a) $\epsilon_{BC}=0.5$; (b) $\epsilon_{BC}=1.0$. The simulation time is marked underneath each figure. For clarity, only the hydrophobic parts of the micelles are shown in this figure.

C 嵌段就已经能够相分离形成较规整的节状蠕虫结构(图 3(b₂)). 当模拟时间增至 $t=400$ ts 时, 由于 B、C 嵌段间较强的不相容性, 节状蠕虫结构断裂形成双节(Janus 型)、三节(汉堡型)以及四节状结构(图 3(b₃)中红圈标记的胶束). 进一步增加模拟时间, 节状胶束继续断裂, 体系中形成以 Janus 型为主的双节状结构(图 3(b₄)). 当模拟时间持续至 $t=3000$ ts 时, 体系中的 B、C 相区几乎完全分离, B、C 嵌段分别形成短棒状结构.

此外, 我们还统计了演化过程中 B、C 嵌段之间的相互作用对数(N_{BC})以及疏水嵌段(B 和 C 嵌段)与溶剂(S)之间的相互作用对数(N_{HS})随模拟时间演化的曲线来进一步证明组分转变后 ϵ_{BC} 不同的体系中胶束形貌结构演化的动力过程. N_{BC} 的值能够反应出 B、C 嵌段间的接触程度. 对比图 4(a)中 $\epsilon_{BC}=0.5$ 和 1.0 时 2 个体系中的 N_{BC} 值随模拟时间演化的曲线可以发现, 当 $\epsilon_{BC}=1.0$ 时,

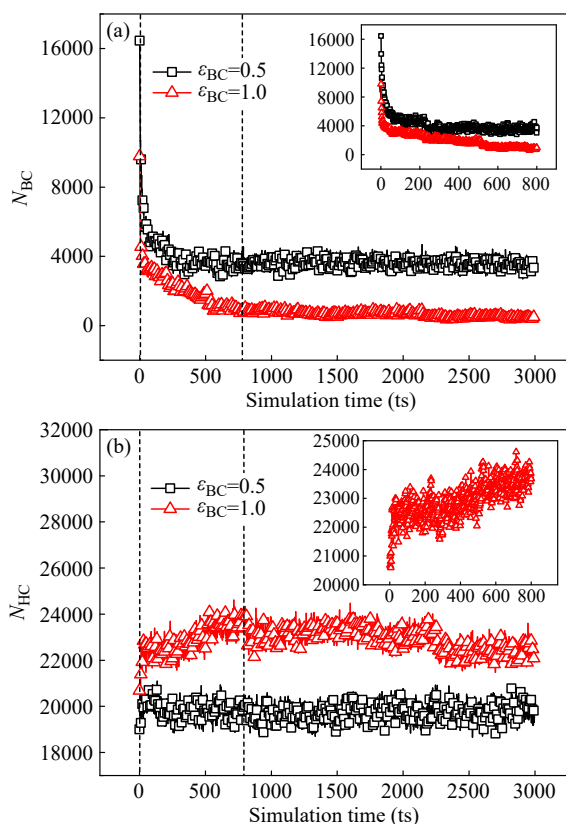


Fig. 4 Variations of the contact number between blocks B and C (N_{BC}) (a) and the contact number between hydrophobic blocks and solvents (N_{HS}) (b) with simulation time after the composition conversion when the incompatibilities between blocks B and C are $\epsilon_{BC}=0.5$ and 1.0. The insets in (a) and (b) are the partial enlarged pictures of the regions between the dot lines.

N_{BC} 值下降得较快并且最终的平衡值较小. 这说明当 B、C 嵌段间不相容性较强时, B、C 嵌段间的相分离速度快并且最终相分离的程度高, 这与图 3(b)所示的形貌结构图一致. N_{HS} 值反应的是疏水嵌段与溶剂之间的接触程度, N_{HS} 值随模拟时间的变化能够间接地反应出体系整体形貌结构的变化. 从图 4(b)中可以看出, 当 $\epsilon_{BC}=0.5$ 时, N_{HS} 的值随着模拟时间的演化几乎不变, 这说明组分转变后, 随着模拟时间的增加体系中胶束整体结构几乎不变, 即体系整体始终呈长棒状结构, 这与图 3(a)所示的形貌结构图一致. 然而当 $\epsilon_{BC}=1.0$ 时, 在体系演化初期($t<800$ ts), N_{HS} 值呈小幅上升趋势(图 4(b)中插图). N_{HS} 值的增加对应于体系中长棒状发生断裂形成短棒从而导致疏水组分与溶剂接触程度增加的过程. 这一模拟结果与图 3(b)所示形貌结构演化过程也十分符合. 图 4 所示的模拟结果进一步证明了 B、C 嵌段间不相容性不同体系的演化动力学过程.

上述模拟结果表明, 通过调控 B、C 嵌段间的不相容性和体系的松弛时间可以实现对棒状胶束疏水部分微相分离结构以及整体形貌结构的调控. 这意味着以经典的 ABA 三嵌段共聚物长棒状结构为初始态, 通过组分转变能够诱导体系形成节状结构可控的节状蠕虫胶束. 那么采用传统溶液自组装法, 即以均匀态为初始态, 在参数条件相同的情况下, 体系是否也能够形成结构规整可控的节状蠕虫胶束? 为了回答这一问题, 我们以 ABA/ACA 三嵌段共聚物共混物的均匀溶液为初始态, 在参数条件一致的情况下考察了体系的自组装形貌结构. 此外, 值得注意的是退火方法是在高分子体系自组装过程中用来获得规整有序结构常用的行之有效的方法^[37-39]. 为了得到规整有序的自组装形貌结构, 我们在以均匀态为初始态的自组装过程中采用了 1.2 节中所述的缓慢退火方法. 图 5 给出了 ϵ_{BC} 值不同时 $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ 三嵌段共聚物共混物在 A 嵌段的选择性溶剂中自组装形成胶束的形貌结构图. 通过对比图 5 和图 2 所示的形貌结构可以发现, 当体系从均匀态出发时, 通过调控 B、C 嵌段间的不相容性, 共混物在溶液中并不能够形成 B、C 嵌段交替排列的规整的节状蠕虫结构. 当 B、C 嵌段间的不相容性较弱时, 微弱的排斥作用不足以使二者相分离形成规整的节状结构(图 5(b)和 5(c)). 然而, 当 B、

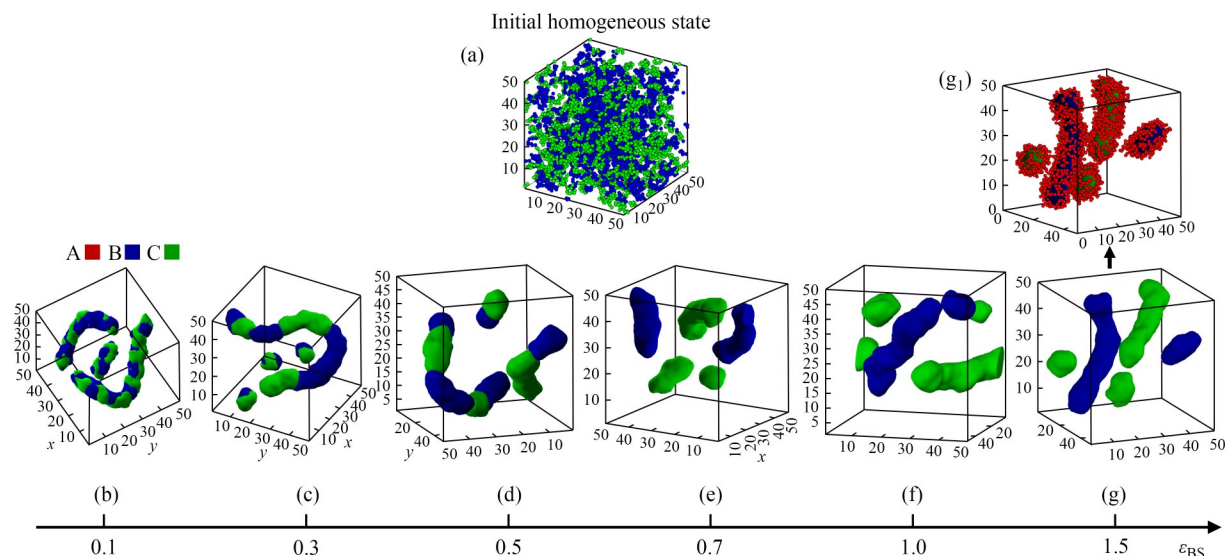


Fig. 5 Morphologies of the micelles formed by $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ triblock copolymer mixture (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1) in A-selective solvent: (a) Initial homogenous state of the triblock copolymer mixture; (b–g) Micelles formed by the $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ triblock copolymer mixtures with different ϵ_{BC} . For clarity, only the hydrophobic parts of the micelles are shown in (a–g). (g₁) is the whole micelle morphology of (g).

C嵌段间的不相容性较强时, 较强的排斥作用使B、C嵌段间发生了宏观相分离, 即二者在溶液中各自形成了短棒状结构(图5(e)~5(g)). 只有在 ϵ_{BC} 值适中时, 即 $\epsilon_{BC}=0.5$ 时, B、C嵌段才相分离形成了相对规整的节状结构, 然而此时体系中的节状胶束的整体尺寸较短, 并且节数不均一(图5(d)). 这说明采用传统溶液自组装方法, ABA/ACA三嵌段共聚物共混物不易于形成微相结构规整可控的节状蠕虫状胶束. 图2和图5表明, 从不同的初始态出发体系最终的演化结构之间存在较大差异. 这主要是因为共聚物溶液体系中有大量亚稳态的存在. 这使得共聚物溶液体系的结构演化具有显著的初始态或路径依赖性^[40]. 当体系以能量较高的均匀态(如图5(a)所示)作为初始态向某一能量较低态演化时通常会经历一条具有多个自由能极小值(即亚稳态)的动力学路径^[41]. 体系最终会进入某一自由能足够低的亚稳态并停止结构演化, 形成最终的形貌结构. 而如果将一个能量较低的有序态(如图2(a)所示)作为初始态, 共聚物溶液体系在演化过程中可能经历的动力学路径就与从能量较高的均匀态出发时经历的动力学路径存在明显差异, 这将使从有序态出发的体系演化至不同于从均匀态出发时所经历的亚稳态从而得到与从均匀态出发时不同的组装体结构. 总体而言, 共聚物溶液自组装的初始态依赖性如图2与图5所示结果存在差异的主要

原因.

2.2 组分转变诱导囊泡形貌结构的转变

本节以 $A_2B_8A_2$ 三嵌段共聚物囊泡(图6(a))为初始态, 考察在组分转变后体系中B、C嵌段间的不相容性(ϵ_{BC})对囊泡微观形貌结构以及形貌结构演化动力学过程的影响. 图6(b)~6(g)给出了组分转变后, 体系中的囊泡在运行足够长模拟时间后(模拟时间 $t > 6000$ ts)形貌结构的变化. 从图中可以看出, 当 $\epsilon_{BC}=0.3$ 时, B、C嵌段能够在囊泡疏水膜中发生显著的相分离, 然而由于B、C嵌段间的排斥作用较弱, 二者相分离形成的结构并不十分规整(图6(b)). 当 ϵ_{BC} 增至1.0时, B、C嵌段间的相分离结构趋于规整, 二者分别形成了较宽的弯曲条带(图6(c₁))在囊泡膜中排列形成类似于全球表面的相分离结构(图6(c)). 当继续增加 ϵ_{BC} 至2.0时, B、C嵌段分别形成了碗状结构(图6(d₁))分布在囊泡膜两侧, 使囊泡膜呈现出高度不对称的Janus型结构(图6(d)). 当 $\epsilon_{BC}=3.0\sim 4.0$ 时, B、C嵌段间的强排斥作用使囊泡进一步演化形成中间空腔连通的单室(图6(e₁))和中间空腔不连通的双室(图6(f₁))哑铃型囊泡(图6(e)和6(f)). 进一步增加 ϵ_{BC} 至5.0, B、C嵌段在溶液中发生了宏观相分离, 二者各自形成了单组分囊泡(图6(g₁)和6(g₂)).

为了进一步了解囊泡膜微观形貌结构转变的动力学过程, 我们分别给出了当B、C嵌段间不

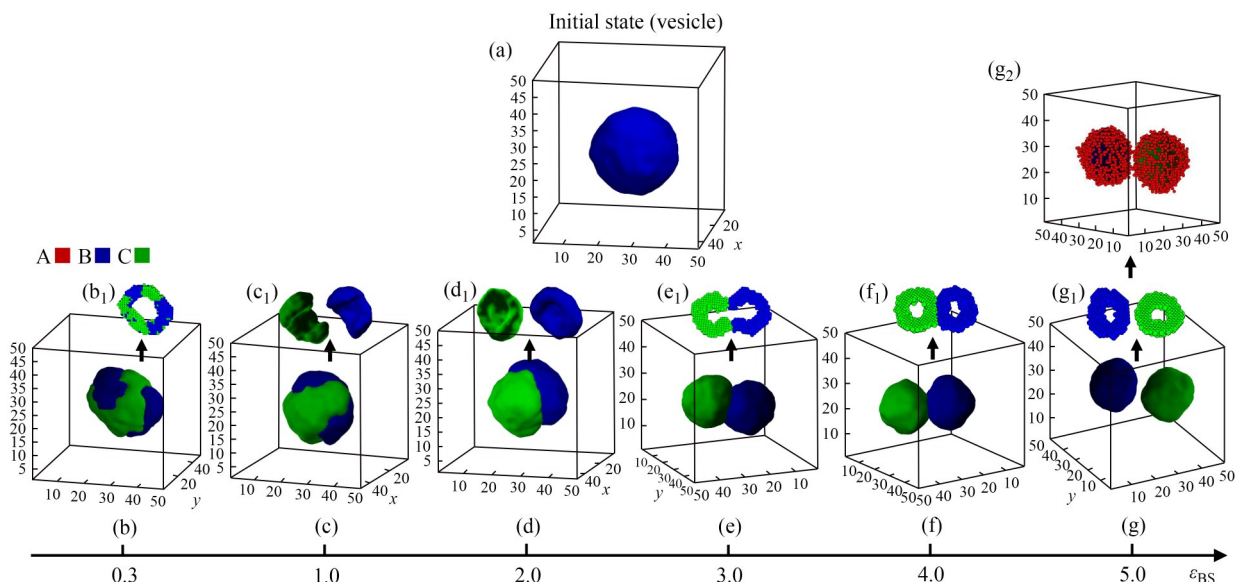
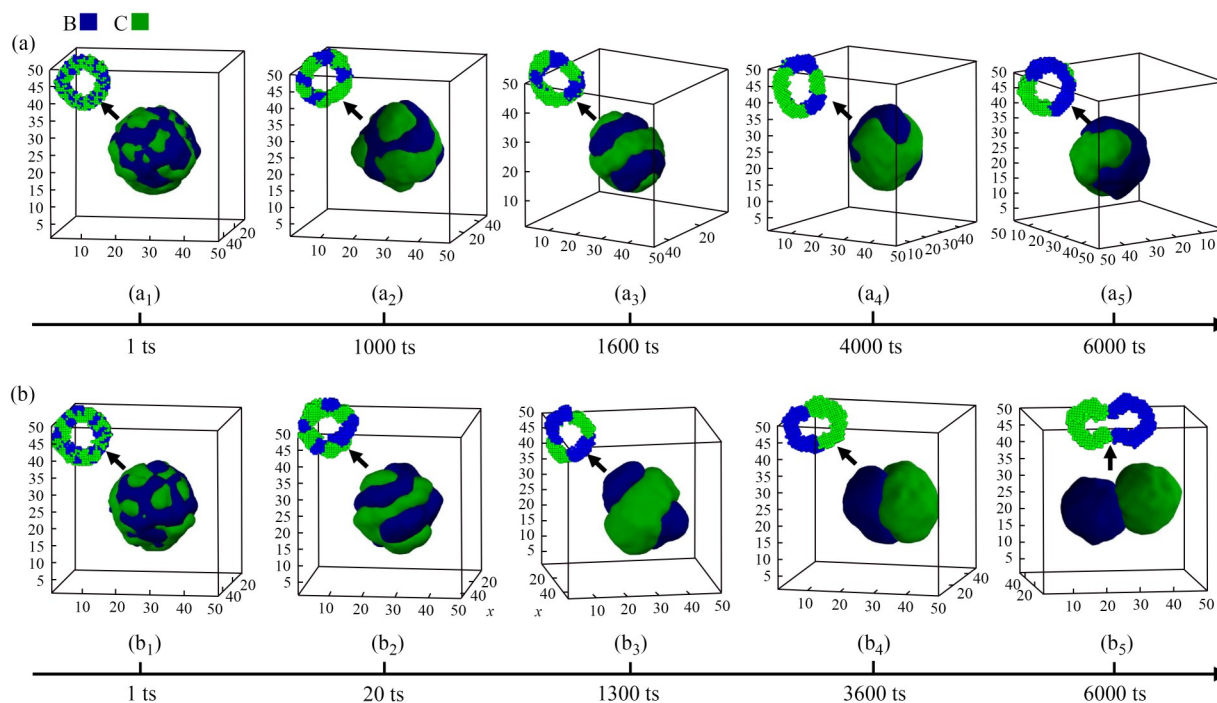


Fig. 6 Morphologies of the vesicles evolved from the vesicle formed by $A_2B_8A_2$ triblock copolymers after the composition conversion (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1): (a) Initial $A_2B_8A_2$ triblock copolymer vesicle; (b–g) Vesicles evolved from (a) with different ϵ_{BC} . For clarity, only the hydrophobic parts of the vesicles are shown in (a–g). (b₁) and (e₁–g₁) are the cross-sections of (b) and (e–g), respectively; (c₁) and (d₁) The individual morphologies of B and C blocks in (c) and (d), respectively. (g₂) is the whole vesicle morphology of (g).

相容性较弱 ($\epsilon_{BC}=1.0$)、适中 ($\epsilon_{BC}=3.0$) 以及较强 ($\epsilon_{BC}=5.0$) 时, 体系中囊泡形貌结构随模拟时间的变化. 图 7(a) 给出了当 $\epsilon_{BC}=1.0$ 时, 不同模拟时间下囊泡的形貌结构. 从图中可以看出, 在体系演化的初期, B、C 嵌段首先相分离形成离散的结构不规整的小尺寸相区(图 7(a₁)和 7(a₂)). 当模拟时间增至 $t=1600$ ts 时, 离散的 B、C 相区分别逐

渐融合形成规整且连续的条带结构并交替排列在囊泡膜中, 使得囊泡膜整体呈蛹状结构(图 7(a₃)). 进一步增加模拟时间, 蛹状结构逐渐演化为 B、C 嵌段相分离程度更高的全球型结构(图 7(a₅)). 图 7(b) 给出了当 $\epsilon_{BC}=3.0$ 时, 不同模拟时间下囊泡的形貌结构. 从图中可以看出, 随着模拟时间的增加囊泡膜表面的微相结构经历了从无序



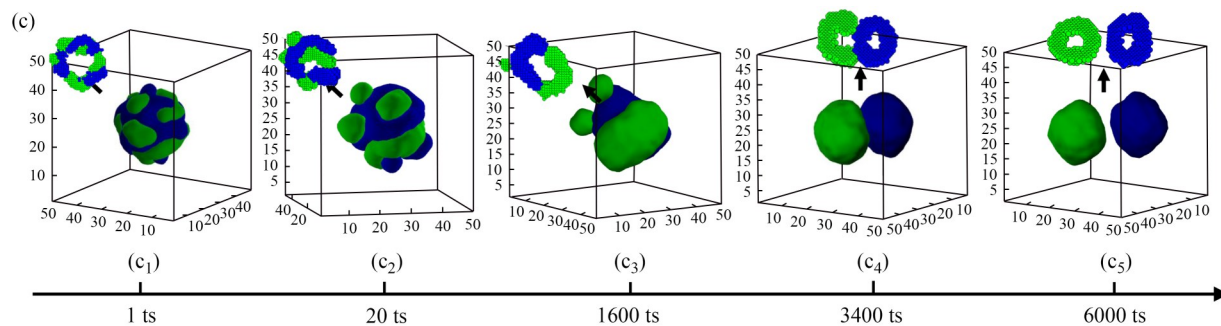


Fig. 7 Snapshots at different simulation time showing the pathways of the morphological changes of the vesicles after the composition conversion with different ϵ_{BC} (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1): (a) $\epsilon_{BC}=1.0$; (b) $\epsilon_{BC}=3.0$; (c) $\epsilon_{BC}=5.0$. The cross-section of each vesicle is given in corresponding figure, and the simulation time is marked underneath each figure. For clarity, only the hydrophobic parts of the vesicles are shown in this figure.

(图 7(b₁))到蛹状(图 7(b₂))到全球状(图 7(b₃))到 Janus 状(图 7(b₄)), 再到单室哑铃状结构(图 7(b₅))的一系列形貌转变. 通过对比图 7(a)和 7(b)可以发现, 在 B、C 嵌段间不相容性较弱和适中的两个体系中, 总体上囊泡形貌结构演化的动力学过程比较相似, 但在 B、C 嵌段间不相容性适中的体系中所观察到的形貌结构更丰富, 并且形成同样结构(如蛹状结构和 Janus 结构)所需的松弛时间更短. 然而当 $\epsilon_{BC}=5.0$ 时, 体系演化的动力学过程变得截然不同. 如图 7(c)所示, 在体系演化的初期, B、C 嵌段间的强排斥作用使得囊泡表面形成多个小球状凸起(图 7(c₁)和 7(c₂)). 随着模拟时间的增加, B(或 C)嵌段形成的小球状凸起相互融合形成碗状半囊泡, 使得囊泡整体呈 Janus 型结构(图 7(c₄)). 最终, 随着模拟时间的进一步增加, Janus 囊泡的 B、C 相区完全相分离, 分别形成了独立的单组分囊泡(图 7(c₅)). 图 7(c)所示的动力学过程表明, 当 B、C 嵌段间不相容性较强时, 囊泡的微相结构和整体形貌结构都发生了较大的变化.

为了进一步理解 B、C 嵌段间的不相容性对体系形貌转变过程的影响机制, 我们同样考察了 B、C 嵌段间的相互作用对数(N_{BC})和疏水嵌段(B 和 C 嵌段)与溶剂(S)之间的相互作用对数(N_{HS})随模拟时间的变化. 如图 8(a)所示, 通过对比 ϵ_{BC} 值不同的体系中的 N_{BC} 变化曲线可以发现, 随着 ϵ_{BC} 的增加, N_{BC} 随模拟时间下降的速度明显变快, 最终平衡值变小. 这说明 B、C 嵌段间排斥作用的增加使 B、C 嵌段间相分离的速度变快, 最终相分离的程度提高, 这与图 7(a)~7(c)所示的形貌结构变化趋势一致. 从图 8(b)中可以看出,

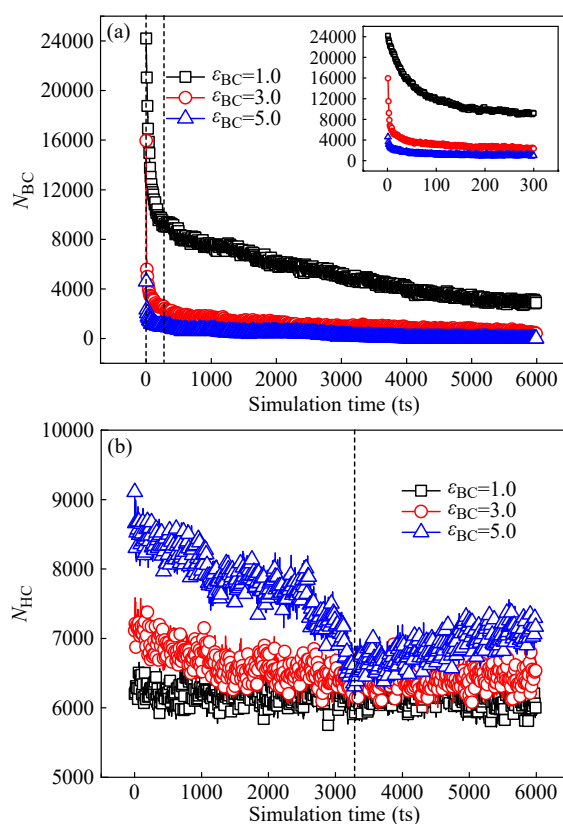


Fig. 8 Variations of the contact number between blocks B and C (N_{BC}) (a) and the contact number between hydrophobic blocks and solvents (N_{HS}) (b) with simulation time after the composition conversion when the incompatibilities between blocks B and C are $\epsilon_{BC}=1.0, 3.0$ and 5.0 . The inset in (a) is the partial enlarged picture of the region between the dot lines.

当 $\epsilon_{BC}=1.0$ 时, N_{HS} 的值随着模拟时间的演化几乎不变, 这说明组分转变后体系中囊泡整体形貌结构几乎不随模拟时间的增加而改变, 这与图 7(a)所示的形貌结构一致. 当 $\epsilon_{BC}=3.0$ 时, N_{HS} 值在体系演化初期较高, 随着模拟时间的增加, N_{HS} 值

呈小幅下降趋势. 当 $\varepsilon_{BC}=5.0$ 时, N_{HS} 值的这一变化趋势更为明显, 从图中可以看出在体系演化初期 N_{HS} 值很高, 随着模拟时间的增加, N_{HS} 值明显下降并在 $t=3400$ ts 时达到最低值. 较高的 N_{HS} 值反应出疏水嵌段与溶剂的接触程度较高, 通过对比图 7(c₁)~7(c₃) 所示的形貌结构可以发现, 体系演化初期较高的 N_{HS} 值源于 B、C 嵌段间的强排斥作用使得囊泡表面形成了多个小球状凸起, 从而增加了疏水嵌段与溶剂之间的接触面积. 随着模拟时间的增加, 在溶剂对 B、C 嵌段的疏水作用以及 B、C 嵌段间排斥作用的共同作用下, B、C 嵌段在相分离的同时使囊泡的表面逐渐变得平整, 从而导致了 N_{HS} 值的下降. 此外, 在 $t > 3400$ ts 后, N_{HS} 值有小幅上升的趋势, 这与图 7(c₄) 和 7(c₅) 所示的体系演化后期 Janus 囊泡分裂形成两个囊泡从而增大了疏水嵌段与溶剂的接触程度这一形貌转变结果相一致. 图 8 所示的相互作用对数的变化进一步表明在 ε_{BC} 不同的体系中, 囊泡形貌结构转变的动力学过程是不同的.

此外, 为了与传统溶液自组装法进行对比, 我们在参数条件一致的情况下同时考察了从均匀态出发, ε_{BC} 不同的 ABA/ACA 共混物在 A 嵌段的选择性溶剂中的自组装行为, 模拟过程中同样

采用了 1.2 节中所述的缓慢退火方法. 如图 9 所示, 当 $\varepsilon_{BC}=0.3$ 时, B、C 嵌段间微弱的排斥作用使二者在囊泡膜内形成不规则的微相分离结构(图 9(b)). 增加 ε_{BC} 至 1.0 时, B、C 嵌段间发生了较强的相分离, 即 B、C 嵌段分别占据囊泡膜两侧呈高度不对称的 Janus 结构(图 9(c)). 进一步增加 ε_{BC} 至 2.0 时, B、C 嵌段的相分离进一步加剧, 体系中形成了仅中间相连的哑铃型结构(图 9(d)). 继续增大 ε_{BC} , B 和 C 嵌段则分别自组装形成了单组分囊泡(图 9(e)~9(g)). 通过对比图 9 和图 6 可以发现, 若以均匀溶液为初始态, 在同等参数条件下体系所形成的囊泡中的 B、C 嵌段间的相分离程度更大, 这导致在较大的 ε_{BC} 参数范围内, B、C 嵌段均倾向于形成各自独立的单组分聚合囊泡(图 9(e)~9(g)). 反之, 若以囊泡为初始态, 通过组分转变诱导囊泡中的部分 B 嵌段转变为 C 嵌段, 由于初始囊泡结构的限制, 在较大参数范围内, B、C 嵌段间能够在囊泡内部发生相分离, 这使得体系易于形成微观相分离结构多样化的多间隔型囊泡. 图 6 和图 9 中组装体形貌结构上的差异再次展现出共聚物溶液自组装的初始态依赖性.

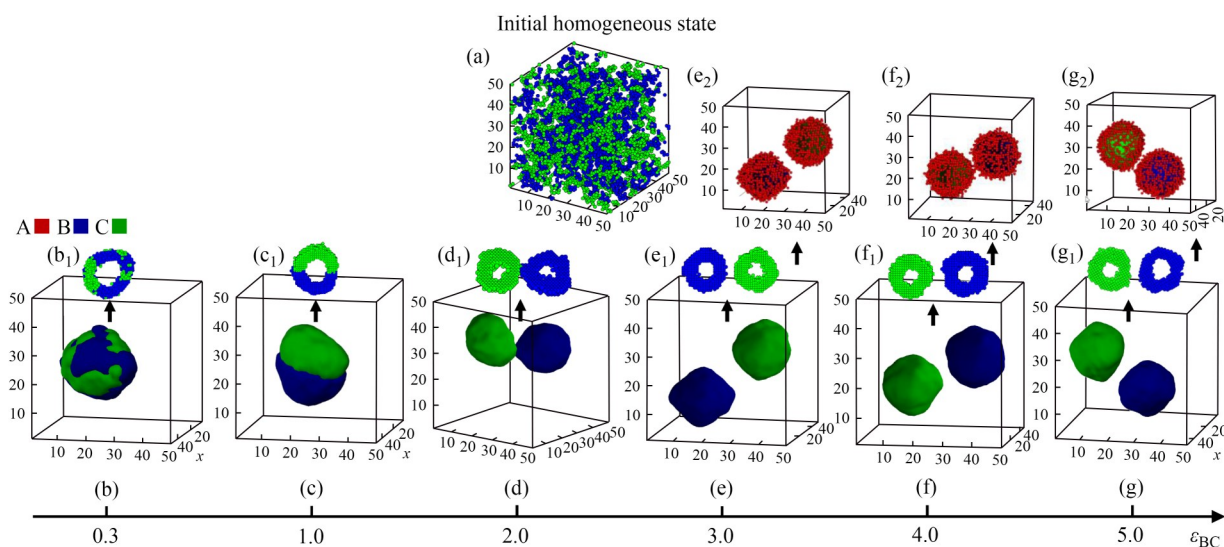


Fig. 9 Morphologies of the vesicles formed by $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ triblock copolymer mixture (the molar ratio of $A_2B_8A_2$ to $A_2C_8A_2$ triblock copolymer is 1:1) in A-selective solvent: (a) Initial homogenous state of the triblock copolymer mixture; (b-g) Vesicles formed by the $A_2B_8A_2/A_2C_8A_2$ triblock copolymer mixtures with different ε_{BC} . For clarity, only the hydrophobic parts of the systems are shown in (a-g). (b₁-g₁) are cross-sections of (b-g), (e₂-g₂) are the whole vesicle morphologies of (e-g).

总的来说, 相对于以均匀态为初始态自组装得到的有序聚集体, 以传统溶液自组装形成的棒状胶束和囊泡为初始态, 通过组分转变诱导而形

成的有序聚集体具有更为丰富的多间隔结构. 在采用组分转变诱导而形成的众多多间隔型有序聚集体中, 图 2 和图 6 所示模拟结果是经过长时间

演化得到结果. 当演化的时间足够长时, 体系中聚集体的形貌结构趋于稳定, 即聚集体形貌结构不再随时间发生显著变化, 因此图2和图6中所示的模拟结果在实验研究中应具有较高的可观测性. 而在体系演化过程中观察到的中间态结构, 如图3(b₃)中所示的双节、三节、四节棒状胶束以及图7(a₃)所示的节状囊泡等结构则可能是亚稳态, 这些结构出现的时间窗口可能较窄. 在实验研究中, 针对体系中出现的亚稳态, 可采用频繁取样淬火的方式将亚稳态冻结后进行观察分析^[41], 因此这些结构也具有一定的可观测性.

3 结论

采用 Monte Carlo 模拟方法, 以经典的 ABA 三嵌段共聚物长棒状胶束以及囊泡为初始态, 考察将体系中部分 B 嵌段转变为 C 嵌段从而使体系中的嵌段共聚物由 ABA 三嵌段共聚物转变为摩尔比为 1:1 的 ABA/ACA 三嵌段共聚物共混物后, 长棒状胶束以及囊泡疏水部分微相结构的变化. 模拟结果表明, 原有长棒状胶束中 B 嵌段与新生

成的 C 嵌段间会发生微相分离, 通过调控 B、C 嵌段间的不相容性以及体系演化的时间, 原疏水部分为单一组分的长棒状胶束会转变为微相结构规整可控的蠕虫状胶束. 值得注意的是, 若体系从无序的均匀溶液状态出发, 在相同参数条件下 ABA/ACA 三嵌段共聚物共混物很难形成这种 B、C 嵌段相分离结构规整可控的蠕虫状胶束. 此外, 针对囊泡体系的模拟结果表明, 通过组分转变, 由单一组分构成的囊泡疏水膜能够转变成多种形貌各异的多间隔型结构, 如蛹状、垒球状、Janus 型以及单室和双室哑铃型结构等. 同样通过与体系从无序态出发得到的模拟结果进行对比可以发现, 在相同参数条件下若体系从无序态出发, ABA/ACA 三嵌段共聚物共混物中 B、C 嵌段间的相分离程度较大, 形成的微相结构较单一. 上述模拟结果表明, 以经典的两组分嵌段共聚物有序聚集体为初始态, 通过组分转变引入新的疏水嵌段能够使体系形成多种形貌各异的多间隔型有序聚集体, 这为制备微相结构可控的多间隔型胶束提供了一个新的思路.

REFERENCES

- 1 Karayianni, M.; Pispas, S. Block copolymer solution self-assembly: recent advances, emerging trends, and applications. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(17), 1874–1898.
- 2 Albuquerque, L. J. C.; Sincari, V.; Jäger, A.; Kucka, J.; Humajova, J.; Pankrac, J.; Paral, P.; Heizer, T.; Janouškova, O.; Davidovich, I.; Talmon, Y.; Pouckova, P.; Štěpánek, P.; Sefc, L.; Hruby, M.; Giacomelli, F. C.; Jäger, E. pH-responsive polymersome-mediated delivery of doxorubicin into tumor sites enhances the therapeutic efficacy and reduces cardiotoxic effects. *J. Control. Release*, **2021**, 332, 529–538.
- 3 Ghosh, B.; Biswas, S. Polymeric micelles in cancer therapy: state of the art. *J. Control. Release*, **2021**, 332, 127–147.
- 4 石隽秋, 陈帅, 朱云卿, 杜建忠. 生物医用高分子囊泡. *高分子学报*, **2023**, 54(3), 314–326.
- 5 张海峰, 张桂鑫, 胡跃鑫, 韩向艳, 韩媛媛, 赵桂艳. MAM 相对分子质量对 PLA/PBAT/MAM 共混物结构与性能的影响. *辽宁石油化工大学学报*, **2024**, 44(1), 9–14.
- 6 Liu, R.; Rong, Z. L.; Han, G.; Yang, X. L.; Zhang, W. Q. Synthesis and self-assembly of star multiple block copolymer of poly(4-vinylpyridine)-block-polystyrene. *Polymer*, **2021**, 215, 123431.
- 7 Haque, F. M.; Grayson, S. M. The synthesis, properties and potential applications of cyclic polymers. *Nat. Chem.*, **2020**, 12(5), 433–444.
- 8 Guan, L.; Chen, Y. X.; Wang, Y.; Wang, X. Syntheses, structures and properties of three coordination polymers with 3D network, 2D lattice, 1D ladder structures. *ChemistrySelect*, **2020**, 5(1), 407–414.
- 9 樊娟娟, 韩媛媛, 崔杰. ABC 三嵌段共聚物胶束从多间隔结构到多核结构转变的 Monte Carlo 模拟. *高等学校化学学报*, **2021**, 42(3), 857–865.
- 10 黄华琛, 徐广海, 韩媛媛, 崔杰. 环形 ABC 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中自组装行为的 Monte Carlo 模拟. *高等学校化学学报*, **2025**, 46(5), 20250012.
- 11 邱文娟, 莫兆文, 邢玉恒. 体相结构为六角柱的 ABC 星型三嵌段共聚物纳米球受限相行为的理论研究. *高分子学报*, **2025**, 56(3), 501–514.
- 12 张艳, 刘雪杰, 闫南, 胡跃鑫, 李海英, 朱雨田. 嵌段共聚物三维软受限自组装. *化学进展*, **2018**, 30(2), 166–178.
- 13 Moughton, A. O.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Multicompartment block polymer micelles. *Macromolecules*, **2012**, 45(1), 2–19.

- 14 Hou, Y. Y.; Xuan, L. Y.; Mo, W. H.; Xie, T.; Lara, J. A. R.; Wu, J. L.; Cai, J. J.; Nazir, F.; Chen, L.; Yi, X.; Bo, S. F.; Wang, H. B.; Dang, Y. Y.; Xie, M. B.; Tang, G. S. Anisotropic microcarriers: fabrication strategies and biomedical applications. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(19), 2416862.
- 15 Yu, G. E.; Eisenberg, A. Multiple morphologies formed from an amphiphilic ABC triblock copolymer in solution. *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5546–5549.
- 16 Ma, Z. W.; Yu, H. Z.; Jiang, W. Bump-surface multicompartment micelles from a linear ABC triblock copolymer: a combination study by experiment and computer simulation. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(11), 3333–3338.
- 17 Kong, W. X.; Jiang, W.; Zhu, Y. T.; Li, B. H. Highly symmetric patchy multicompartment nanoparticles from the self-assembly of ABC linear terpolymers in C-selective solvents. *Langmuir*, **2012**, 28(32), 11714–11724.
- 18 Li, Z. B.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Laterally nanostructured vesicles, polygonal bilayer sheets, and segmented wormlike micelles. *Nano Lett.*, **2006**, 6(6), 1245–1249.
- 19 Cui, J.; Jiang, W. Structure of ABCA tetrablock copolymer vesicles and their formation in selective solvents: a Monte Carlo study. *Langmuir*, **2011**, 27(16), 10141–10147.
- 20 Ma, J. N.; Cui, J.; Han, Y. Y.; Jiang, W.; Sun, Y. C. Monte Carlo study of the micelles constructed by ABCA tetrablock copolymers and their formation in A-selective solvents. *RSC Adv.*, **2015**, 5(105), 86473–86484.
- 21 Li, Z. B.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Morphologies of multicompartment micelles formed by ABC miktoarm star terpolymers. *Langmuir*, **2006**, 22(22), 9409–9417.
- 22 Saito, N.; Liu, C.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Multicompartment micelles from polyester-containing ABC miktoarm star terpolymers. *Macromolecules*, **2008**, 41(22), 8815–8822.
- 23 Kong, W. X.; Li, B. H.; Jin, Q. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. Helical vesicles, segmented semivesicles, and noncircular bilayer sheets from solution-state self-assembly of ABC miktoarm star terpolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(24), 8503–8512.
- 24 Zheng, R. X.; Yu, C.; Yao, D.; Cai, M. S.; Zhang, L. X.; Ye, F. F.; Huang, X. Y. Engineering stimuli-responsive materials for precision medicine. *Small*, **2025**, 21, 2406439.
- 25 Müller, M. Process-directed self-assembly of copolymers: results of and challenges for simulation studies. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 101, 101198.
- 26 Zhu, Y. Y.; Huang, C. H.; Zhang, L. S.; Andelman, D.; Man, X. K. The process-directed self-assembly of block copolymer particles. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(17), 2300176.
- 27 Sun, D. W.; Müller, M. Process-accessible states of block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, **2017**, 118(6), 067801.
- 28 李鸿, 孙德文. 嵌段共聚物 Single plumber's nightmare 网络结构的动力学构筑方案. *应用化学*, **2024**, 41(8), 1107–1115.
- 29 杨晓, 孙德文. 多臂星形链拓扑结构对嵌段共聚物非平衡态自组装行为的影响. *应用化学*, **2025**, 42(8), 1087–1095.
- 30 Feng, X.; Yan, N.; Jin, J.; Jiang, W. Disassembly of amphiphilic AB block copolymer vesicles in selective solvents: a molecular dynamics simulation study. *Macromolecules*, **2023**, 56(6), 2560–2567.
- 31 Yu, X.; Li, J. L.; Zhang, J. N.; Jin, J.; Pan, Y. X.; Ji, X. L.; Jiang, W. Pathway-dependent shape transformation of polymeric vesicles under UV light and the assembly of UV-irradiated polymer. *Langmuir*, **2024**, 40(33), 17630–17637.
- 32 Zong, Y. Q.; Cui, J.; Han, Y. Y. Composition conversion-induced disassembly of amphiphilic ABA triblock copolymer vesicles: a Monte Carlo study. *Langmuir*, **2025**, 41(5), 3434–3443.
- 33 Larson, R. G. Monte Carlo lattice simulation of amphiphilic systems in two and three dimensions. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89(3), 1642–1650.
- 34 Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(6), 1087–1092.
- 35 Du, H. B.; Zhu, J. T.; Jiang, W. Study of controllable aggregation morphology of ABA amphiphilic triblock copolymer in dilute solution by changing the solvent property. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(8), 1938–1945.
- 36 McCallum, F.; Zhao, J. C.; Hossain, M. D.; Kaitz, J. A.; Cameron, J. F.; Trefonas, P. III, Blakey, I.; Peng, H.; Whittaker, A. K. Galactose-based block copolymers with switchable χ parameters for tuning phase separated morphology. *Macromolecules*, **2023**, 56(7), 2651–2662.
- 37 朱子霆, 高欢欢, 胡文兵. 环形高分子单链塌缩的熔球中间态及其热力学解释. *高分子学报*, **2017**, (9), 1471–1478.
- 38 郑玲飞, 王铮, 尹玉华, 蒋润, 李宝会. ABA 三嵌段共聚物在油/水乳化液滴中自组装行为的 Monte Carlo 模拟研究. *高分子学报*, **2019**, 50(9), 915–924.
- 39 胡高俊, 郝金龙, 王铮, 尹玉华, 蒋润, 李宝会. 循环溶剂退火条件下柱状相组成的两嵌段共聚物薄膜自组装行为的模拟研究. *高分子学报*, **2021**, 52(10), 1379–1389.

- 40 He, X. H.; Liang, H. J.; Huang, L.; Pan, C. Y. Complex microstructures of amphiphilic diblock copolymer in dilute solution. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(5), 1731–1735.
- 41 Han, Y. Y.; Yu, H. Z.; Du, H. B.; Jiang, W. Effect of selective solvent addition rate on the pathways for spontaneous vesicle formation of ABA amphiphilic triblock copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(3), 1144–1150.

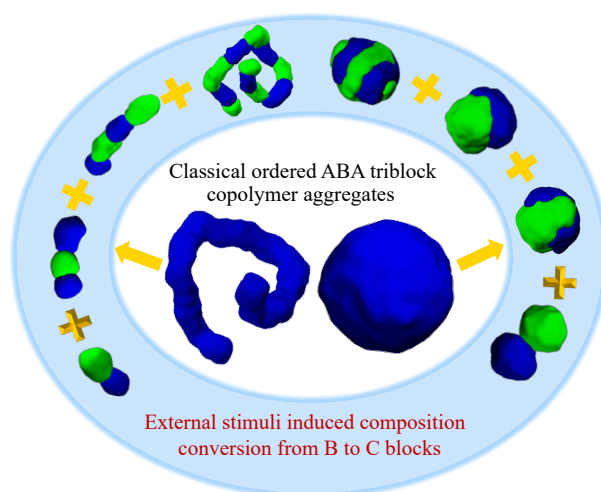
Research Article

Composition Conversion-induced Formation of Multicompartment Structures in the Ordered Aggregates of ABA Triblock Copolymers: A Monte Carlo Study

Rui-xiao Zhao, Wan-ting Zhou, Yan-qi Zong, Yuan-yuan Han*, Jie Cui*

(School of New Energy and Advanced Materials, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001)

Abstract External stimuli can induce composition conversion in block copolymers, which can then lead to morphological transitions of the block copolymer aggregates from one ordered state to another, which has become a new strategy for regulating the morphological structure of block copolymers. Based on this, taking the classical ABA triblock copolymer ordered aggregates (such as cylinders and vesicles) as the initial state, the Monte Carlo simulation method was used to investigate the microstructural changes in the hydrophobic parts of the cylinder and vesicle when part of the B blocks in the system were converted into C blocks (*i.e.*, the ABA triblock copolymer in the system was transformed into the ABA/ACA triblock copolymer mixture). The simulation results indicated that by regulating the incompatibility between the B block and the newly generated C block, as well as the evolution time of the system, ordered aggregates with a single hydrophobic component could evolve into ordered aggregates with a variety of novel controllable multi-compartment structures that are rarely observed in linear terpolymer systems, such as segmented worm, Hamburg-type and Janus-type rods, pupa-like vesicles, softball-shaped vesicles, Janus-type and dumbbell-shaped vesicles. It is worth noting that some of the aforementioned structures, such as segmented worms and pupa-like vesicles, are difficult to obtain using traditional self-assembly methods (*i.e.*, the system evolves from a disordered uniform solution state) under the same parameter conditions.



Keywords Block copolymer; Composition conversion; Multicompartment structure; Monte Carlo simulation

* Corresponding authors: Yuan-yuan Han, E-mail: hanyuanyuan@lnpu.edu.cn

Jie Cui, E-mail: cuijie@lnpu.edu.cn